

Hoofdstuk III

Studie der pesticiden in het water, in de sedimenten van de zee en de estuaria Identificatie en eliminatie der interferenties door massaspectrometrie

door

A. VANDERGHINSTE, G. VAN BINST en C. MORTELMANS

1.- Inleiding

Sinds men meer belang is gaan hechten aan de talrijke gevaarlijke chemicaliën die in ons leefmilieu terecht komen, werd er naar gevoeliger en specifiekere methoden gezocht om deze stoffen op te sporen.

Tot voor kort was de gaschromatografie, zowel met universele als met specifieke detectoren, de meest gebruikte methode voor de analyse van organische polluenten.

Nochtans werd een positieve identificatie, door de complexe samenstelling van de omgevingsstalen, steeds moeilijker. Daarbij stelden zich problemen wat betreft het detekteren van zeer kleine concentraties aan polluenten.

Het gebruik van de gekoppelde gaschromatografie-massaspektrometrie (GC-MS) techniek in het pollutieonderzoek loste zowel het gevoeligheids- als het identificatieprobleem op. In zijn klassieke werking (Total Ion Detection) is de GC-MS een waardevol analysemiddel met een sensitiviteit die we kunnen vergelijken met deze van de GC vlamionisatiedetektor.

Gebruik makend van de massafragmentografische techniek, levert de GC-MS ons zeer specifieke informatie met een gevoeligheid van de orde van de GC electron capture.

Aldus komt men tot een kwalitatieve en kwantitatieve analyse door enerzijds slechts aandacht te schenken aan één (*Single Ion Detection*) of meer (*Multiple Ion Detection*) specifieke ionen en anderzijds gebruik te maken van de GC retentietijd van het produkt.

Het was duidelijk dat bij het analyseprobleem van organochloorpesticiden en PCB's in omgevingsstalen, meer bepaald planktonstalen, de techniek van de massafragmentografie zich opdroeg.

Analyse van organochloor pesticiden en PCB's in omgevingsstalen

De grote moeilijkheid bij de identificatie en dosering van organochloorpesticiden bleek echter de aanwezigheid te zijn van de PCB's in omgevingsstalen. Inderdaad, in de gebruikte GC/EC techniek vertoonden deze PCB's een gelijkaardig analytisch gedrag als de organochloorpesticiden waardoor interferentie optraden bij de metingen.

Een oplossing die voor de hand scheen te liggen was de scheiding der aanwezige PCB's van de organochloorpesticiden, met het risico van verlies aan produkt door deze supplementaire behandeling. Deze pogingen bleken echter grotendeels onvoldoende daar de gebruikte methoden ofwel niet efficiënt waren (o.a. scheiding van pp' DDE en aldrine was niet mogelijk van de aanwezige PCB's), ofwel onderhevig bleken aan problemen van reproduceerbaarheid [Armour en Burke (1970, 1971); Porter en Burke (1971)].

Als gevolg van deze moeilijkheden werd dan gedacht aan kwantitatieve doseringen van Σ PCB door chemische omzettingen langs dechlorering [Berg *et al.* (1972)] tot bifenyl of langs polychlorering [Hutzinger *et al.* (1972)] tot decachloorbifenyl. Beide methoden vertoonden echter ook nadelen. Immers, de dechlorering tot bifenyl scheen niet kwantitatief te verlopen en was afhankelijk van het aantal chlooratomen bevat in de respektievelijke isomeren [Oswald *et al.* (1974)].

De perchlorering tot decachloorbifenyl en analyse langs GC [Armour (1973)] scheen de enige bruikbare procedure te zijn, doch met het nadeel dat alle informatie over de aanwezige PCB-isomeren en bijgevolg ook over hun eventuele effecten, verloren ging.

Het was dus duidelijk dat in dit analyseprobleem het gebruik van de gecombineerde GC/MS techniek [McFadden (1973)] zich opdrong door het feit dat geen zo'n grote zuiveringsprocedure (clean-up) vereist was als bij de tot nu toe toegepaste GC/EC methode [Bonelli (1971)].

Bovendien bleek dat bij gebruik van GC/MS-massafragmentografie de scheiding van organochloorpesticiden van de aanwezige PCB's niet vereist was. Bonelli (1973) had immers op die manier 10 ng pp' DDE gedetekteerd en gemeten in aanwezigheid van arochlor 1254.

Het ligt daarom in onze bedoeling in vooraf gelyofilliseerde planktonstalen enerzijds een aantal organochloorpesticiden te doseren en anderzijds enkele PCB's per isomerengroep te kwantifiëren.

2.- GC-MS-Massafragmentografie als analysetechniek

2.1.- Algemeen

Massafragmentografie is een techniek waarbij men de massaspektrometer gebruikt als hooggevoelige en selectieve detector van een gas chromatograaf.

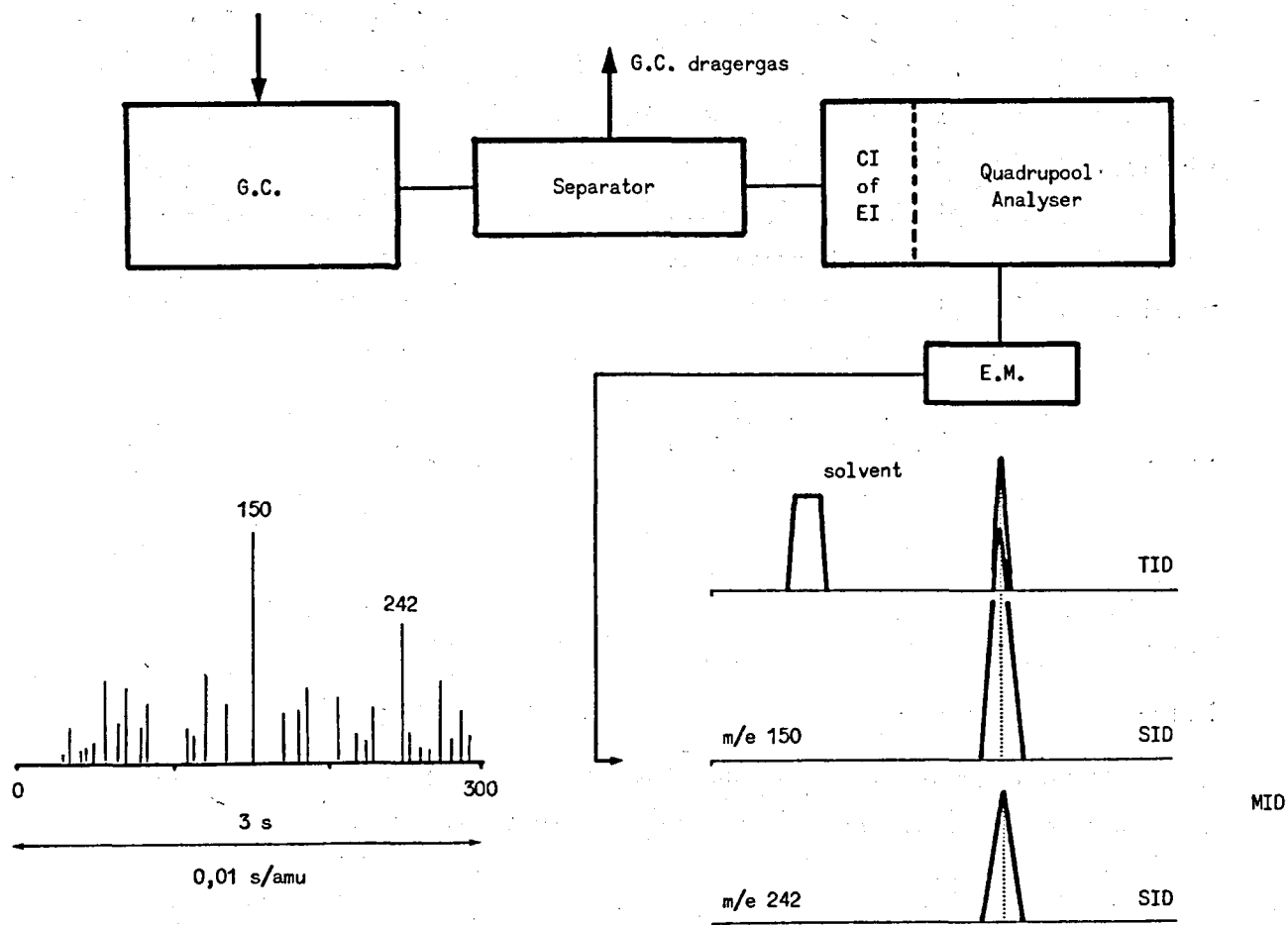
Om een duidelijk inzicht te krijgen in de massafragmentografie, situeren we deze methode in de algemene GC-MS techniek.

De verschillende componenten uit de GC kolom komen terecht in de ionenbron van de MS waar ionisatie plaats grijpt en men zo een reeks karakteristieke fragmenten bekomt.

Deze fragmenten, met verschillende m/e waarde, worden gescheiden door een quadrupool filtersysteem en gedetekteerd.

Omdat de detectie zeer snel gebeurt, wordt slechts een kleine fraktie van elk fragment geregistreerd.

Zo bijvoorbeeld : een komponent uit de GC wordt aan een scan onderworpen tussen $m/e = 1$ en $m/e = 300$ in 3 seconden, zodat slechts 0,01 seconde gebruikt wordt om een fragment met bepaalde m/e te registreren.



Gebruikte afkortingen

EI : electron impact
 CI : chemical ionisation
 TID : total ion detection
 SID : single ion detection
 MID : multiple ion detection
 AMU : atomic mass unit
 EM : electron multiplier

fig. 1.

Nu we slechts geïnteresseerd zijn in bepaalde fragmenten, gaan we de GC-MS zo instellen dat enkel deze fragmenten gedetekteerd worden.

Inderdaad, door de volledige scantijd op I bepaald (SID) of meerdere (MID) fragmenten in te stellen, komt men tot een grote winst in gevoeligheid.

Tot nu toe werd de techniek der massafragmentografie meestal gekoppeld met GC/EI-MS techniek. Een verdere verfijning kon dan gebracht worden door de koppeling met de GC/CI-MS techniek, aangezien men over het algemeen in deze spektra intensere hoge massaïonen, die uiteraard specifiek zijn, aantreft ten opzichte van EI-spektrale gegevens, wat meteen een verhoging van de gevoeligheid betekent.

Het geheel wordt schematisch weergegeven in figuur 1.

2.2.- Pesticiden en PCB analyse

2.2.1.- Apparatuur

- Finnigan 3200

GC/MS massabereik : 4-800
resolutie : minimaal 800 bij m/e 800
gevoeligheid : 5×10^{-11} g methylstearaat
S/N = 3/1 voor de M^+ voor de direkte
inlaat
 5×10^{-9} g methylstearaat
S/N = 3/1 voor de M^+ voor injectie
via GC

scan : lineair 8 - 8000 amu/s

ionenbron : EI en CY

elektronenenergie : 5 - 200 eV

analysator : quadrupool

separator : glazen éénstaps Jet separator

- Finnigan PROMYM (Programmable Multiple Ion Monitor)

aantal massa instellingen : 1-4

springtijd : 1 - 10 - 100 ms per ingestelde massa.

2.2.2.- Standaardprodukten

In de komplexe gamma der pesticiden en PCB's moesten we, wat betreft de dosering, een selectie maken.

Vermits we ons onderzoek hebben gericht op analyse van planktonstalen, hebben we, aan de hand van metingen van andere onderzoeksgroepen [Lauwereys *et al.* (1972)], nagegaan welke pesticiden en arochloren men frekwent aantreft in dit soort stalen.

Anderzijds hebben we zelf de beperking opgelegd enkel organochloorderivaten in aanmerking te nemen.

Zo werden uiteindelijk 11 pesticiden en 2 arochloren weerhouden waarvan de dosering zal worden uitgevoerd.

2.2.2.1.- Pesticiden

11 Standaardprodukten met zuiverheidsgraad $\geq 99\%$ verdeeld door Riedel-De Haën A.G. in hun Pestanal ® reeks.

Tabel 1

	Komponent	Ref. Riedel-DeHaën
1	Lindaan	35734
2	Heptachloor	35731
3	Aldrin	35700
4	Heptachloorepoxide	35770
5	p p' DDMU	35818
6	p p' DDE	35766
7	Dieldrin	35719
8	Endrin	35728
9	p p' DDD	35768
10	o p' DDT	35724
11	p p' DDT	35723

1°) GC Retentietijden

Om de relatieve retentietijden van deze 11 componenten te bepalen werd een massachromatogram (TID) opgenomen. Hierbij werd de GC scheiding uitgevoerd op een kolom met volgende kenmerken : glazen U kolom; lengte 1,5 m ; inwendige diameter 1/4" ; 5 % OV₁, 60/80 DMCS Chrom. W.

Opname omstandigheden

GC

temp. kolom 200°

iso

inj. 230°

helium : 25 ml/min

MS

mass range : 60 tot 400

electron energy : 70 eV

electron multi : 2300 eV

temp. separator 230°

transfer line 175°

analyser 60°

recorder : 2 V

0,5 cm/min .

Tabel 2

Komponent	t _R	
	mm	min
1	13	2'55"
2	23	4'56"
3	29	6'12"
4	37	7'48"
5	43	8'52"
6	55	11'21"
7	55	11'21"
8	62	12'42"
9	71	14'30"
10	75	15'14"
11	93	18'43"

Tabel 3

m/e	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
66			100 (B)								
79			51,2				100 (B)	31,4			
81				100 (B)				100 (B)			
82								31,6			
91			44,4								
100		100 (B)									
102		33,3									
107							6,7				
108							10,1				
109	100 (B)										
110	92,9										
165									54,6	47,8	98,0
176					42,9	42,9			9,1		
178									7,3		
181	54,8										
183	57,2										
185				41,2							
186				32,8							
186			5,3								
199									15,0	15,7	22,0
212					100 (B)				6,8		17,1
214					35,7						
217	31,0		31,2								
219	44,1		26,4								
221	22,6										
235		15,4							100 (B)	100 (B)	100 (B)
236										15,7	15,2
237		8,8							72,7	69,6	70,3
238										10,9	
239										11,7	12,1
245								23,9			
246						100 (B)					
247					16,9	17,9					
248						71,4					
249					12,2						
251				22,4							
261			5,5								
263			9,9					32,3			
265			5,8				7,0	51,2			
270							4,5	33,4			
272		7,1									
276		14,2									
277		11,7									
282					42,9						
284					52,4						
316						32,2					
318						57,2					
320						39,3					
353				7,4							

2°) MS Spektra

Via het direkt inlaat systeem van de MS werden bij 70 eV de massaspektra van de 11 referenties geregistreerd. Per komponent werden 7 intense pieken weerhouden in tabel 3.

2.2.2.2.- Arochloren

Met de bedoeling een kwantitatieve bepaling van de aanwezige PCB's per isomerengroep uit te voeren, vroegen wij de "standaard" oplossingen aan van de arochloren 1254 en 1260 die door Webb en McCall (1973) werden voorgesteld als kwantitatieve standaarden en waarvan zij de juiste samenstelling hadden bepaald en gepubliceerd [Webb en McCall (1973)], dit door gebruik te maken van GC/EC en GC/MS-data technieken. Kleine hoeveelheden van deze gestandaardiseerde PCB mengsels werden door hogergenoemde auteurs bereidwillig aan ons laboratorium afgestaan.

Zoals blijkt hebben wij ons hier ook beperkt, wat de dosering betreft, tot de 2 meest voorkomende arochloren.

1°) GC Retentietijden

Opname van de masschromatogrammen (TID) van beide arochloren 1254 en 1260 en vergelijking van de retentietijden van de verschillende komponenten met deze gemeten door Webb en McCall (1973), laat ons verder toe gebruik te maken van kwantitatieve en kwalitatieve bepalingen der verschillende komponenten die door deze auteurs werden uitgevoerd.

Inderdaad, door vergelijking van de door ons gemeten retentietijden met deze aangegeven door voornoemde auteurs, is het mogelijk onmiddellijk de verschillende PCB's per isomerengroep te situeren in het chromatogram.

De opname omstandigheden van de masschromatogrammen zijn dezelfde als deze voor de verschillende pesticiden.

De resultaten van onze metingen samen met deze van Webb en McCall zijn weergegeven in tabellen 4 en 5.

Tabel 4

Samenstelling van Arochloor 1254

Komponent		Gewicht in %	Aantal Cl atomen *
Nr	t _R * mm		
1	17	6,2	4
2	19	2,9	4
3	25	13,2	4 } 25 % 5 } 75 %
4	29	17,3	5
5	33	7,5	5
6	36	13,6	5
7	43	15,0	5 } 70 % 6 } 30 %
8	49	10,4	5 } 30 % 6 } 70 %
9	58	8,4	6
10	68	1,8	6
11	80	1,0	7
Totaal		97,3 %	

* t_R : retentietijden door ons gemeten
vanaf de injectie aantal Cl atomen :
door de auteurs bepaald aan de hand
van GC/MS data gegevens.

2°) MS Spektra

De 70 eV quadrupool massaspektra van de verschillende componenten in de arochloren 1254 en 1260 werden opgenomen. Dit liet ons toe de resultaten van Webb en McCall (1973) in grote lijnen te bevestigen.

2.2.2.3.- PCB's

Uitgaande van de bevinding dat de massaspektra van elke isomeren-groep gelijkaardig waren en hetzelfde fragmentatiepatroon vertoonden, kozen wij, van de nu ongeveer 50 bestaande zuivere PCB isomeren

Tabel 5

Samenstelling van Arochloor 1260

Komponent		Gewicht in %	Aantal Cl atomen *
Nr	t _R * mm		
1	24	2,7	5
2	28	4,7	5
3	35	3,8	5 } 60 %
			6 } 40 %
4	39	3,3	6
5	41	12,3	5 } 15 %
			6 } 85 %
6	49	14,1	6
7	52	4,9	6 } 50 %
			7 } 50 %
8	57	12,4	6
9	65	9,3	6 } 10 %
			7 } 90 %
10	75	9,8	6 } 10 %
			7 } 90 %
11	89	11,0	7
12	105	4,2	7
13	118	4,0	8
14	141	0,6	8
15	163	1,5	8
Totaal		98,6 %	

* Cf. tabel 4.

Tabel 6

Aantal Cl atomen		Ref. Analabs Inc.
4	2,3,2',3'-tetrachlorobifenyl	PC 4221 H
5	2,3,4,2',5'-pentachlorobifenyl	PC 5321 R
6	2,4,6,2',4',6'-hexachlorobifenyl	PC 6331 A
7	2,3,4,5,6,2',5'-heptachlorobifenyl	PC 7525

(verdeeld door Analabs Inc) één isomeer uit elke isomerengroep die we aantreffen in de arochloren 1254 en 1260 (zie tabellen 4 en 5).

1°) GC Retentietijden

De opname van het masschromatogram (TID) van de 4 referentie PCB's van tabel 6 werd uitgevoerd in dezelfde omstandigheid als deze voor de pesticiden (tabel 2) en de arochloren (tabellen 4 en 5).

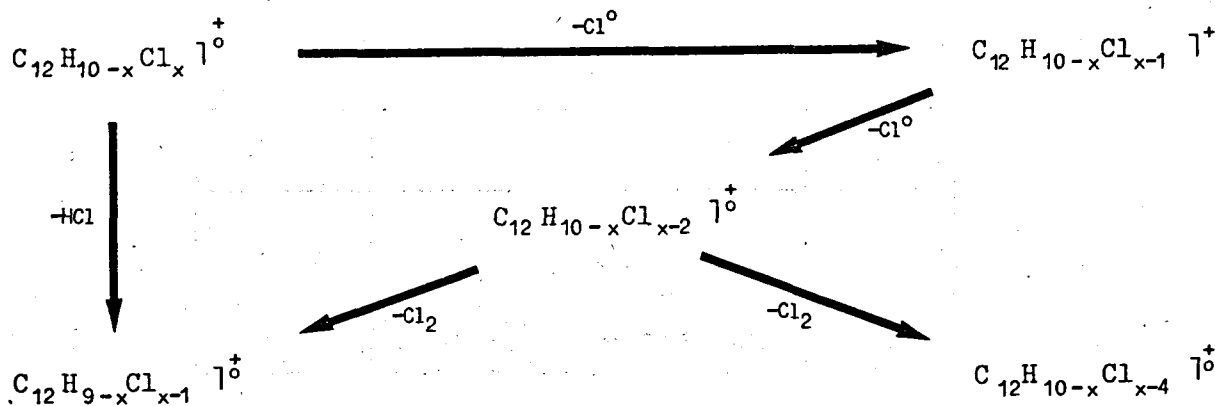
Tabel 7

PCB	tR mm
tetra	18
penta	30
hexa	54
hepta	86

2°) MS Spektra

De 70 eV quadrupool MS spektra van voornoemde 4 zuivere PCB's werden eveneens opgenomen.

De resultaten zijn weergegeven in volgende tabel 8. Om de duidelijkheid geven we vooraf het klassieke afbraakschema voor PCB's [Safe en Hutzinger (1971, 1972)].



Tabel 8

	m/e	hepta PC 7525	hexa PC 6331 A	penta PC 5321 A	tetra PC 4221 H
$C_{12}H_3Cl_7$	398	52,8			
	397	16,5			
	396	96,1			
	395	18,3			
	394	100 (B)			
	393	12,8			
	392	46,2			
$C_{12}H_4Cl_6$	364	5,8	29,7		
	363	4,5	9,2		
	362	10,9	66,0		
	361	6,1	14,1		
	360	10,6	100 (B)		
	359	11,1	8,3		
	358	6,3	50,0		
$C_{12}H_5Cl_5$	357	6,6	-		
	330	6,6	-	17,5	
	329	5,4	4,8	8,5	
	328	23,1	3,2	65,0	
	327	8,5	15,1	13,8	
	326	56,1	4,1	100 (B)	
	325	13,2	23,1	8,3	
$C_{12}H_6Cl_4$	324	66,0	3,3	63,5	
	323	7,6	14,8	-	
	322	39,6	-	-	
	296	-	-	-	8,7
	295	8,2	-	-	6,5
	294	5,6	5,8	-	48,9
	293	7,4	4,5	3,2	10,6
$C_{12}H_7Cl_3$	292	10,0	30,5	4,0	100 (B)
	291	5,3	10,5	21,0	11,5
	290	13,2	60,0	3,5	80,0
	289	7,9	7,0	15,0	-
	288	10,0	46,5	-	-

2.3.- Interferentieproblemen

Om tot een analyse *via* SID of MID over te gaan, komt het er nu op aan voor iedere komponent (t.t.z. 11 pesticiden en 4 PCB's) een specifiek massafragment te kiezen.

In sommige gevallen, wanneer er verschillen zijn in retentie-tijden kan men eenzelfde SID-instelling nemen voor verschillende komponenten.

Het spreekt vanzelf dat het begrip interferentie relatief is. Daarom werd door ons aangenomen dat we slechts van interferentie kunnen spreken indien er een overlapping is van meer dan 10 % .

2.3.1.- Pesticiden onderling

Uitgaande van de gegevens vermeld in tabel 3, kunnen we tot een eerste vooropstelling overgaan :

Tabel 9

Komponent		Gekozen massafragment	t _R * mm
1	Lindaan	181	13
2	Hepta	235	23
3	Aldrin	263	29
4	Hepo	251	37
5	pp' DOMU	212	43
6	pp' DDE	246	55
7	Dieldrin	263	55
8	Endrin	263	62
9	pp' DDD	235	71
10	op' DDT	235	75
11	pp' DDT	235	93

* Cf. tabel 2

Aan de hand van deze eerste selectie hebben we de interferentie praktisch nagegaan door, *via* instelling op de respektievelijke massafragmenten, SID uit te voeren op een gekend mengsel van de 11 componenten.

Anderzijds was het mogelijk door gebruik te maken van MID/3 kanalen met 2 injecties deze 11 pesticiden te detekteren.

2.3.2.- PCB's onderling

Rekening gehouden met de gegevens van tabellen 4, 5 en 8 kwamen we tot volgende samenvatting.

Tabel 10

PCB		Gekozen fragment	t _R mm
hepta		394	52 ↓ 105
	2,3,4,5,6,2',5'-heptachlorobifenyyl	394	86
hexa		360	35 ↓ 75
	2,4,6,2',4',6'-hexachlorobifenyyl	360	54
penta		326	24 ↓ 49
	2,3,4,2',5'-pentachlorobifenyyl	326	30
tetra		292	17 ↓ 25
	2,3,2',3'-tetrachlorobifenyyl	292	18

Alhoewel er in verschillende gevallen overlapping is wat betreft retentietijden werd deze interferentie opgelost door een geschikte keuze van het massafragment.

2.3.3.- Pesticiden en PCB's

Op basis van de gegevens vermeld in tabellen 9 en 10 is er geen interferentieprobleem bij de dosering van pesticiden en PCB's (per groep) in mekaars aanwezigheid.

Ter bevestiging van deze vaststelling werden nochtans een reeks testen uitgevoerd.

In de eerste plaats werd *via* instelling van de gekozen fragmenten voor de PCB's (tabel 10) tot SID overgegaan op de 11 pesticiden. Daarnaast werden de vooropgestelde fragmenten voor de pesticiden gebruikt om SID te doen op de arochloren 1254 en 1260.

In beide gevallen stelden we een interferentie vast beneden de 5 % voor stalen in hetzelfde concentratiegebied.

2.4.- Gevoeligheidstesten

Vooraleer over te gaan tot dosering scheen het ons noodzakelijk de detektielgrenzen voor de verschillende componenten te bepalen.

We stelden hierbij een signaal-ruisverhouding van 3 als limiet.

De resultaten geven we weer in volgend overzicht.

Tabel 11

Komponent	m/e	SID	MID/3 kanalen
Lindaan	181	50 pg	100 pg
Heptachloor	235	1 ng	10 ng
Aldrin	263	1 ng	5 ng
Heptachloorepoxide	251	1 ng	10 ng
pp' DDMU	212	1 ng	10 ng
pp' DOE	246	1 ng	5 ng
Dieldrin	263	5 ng	10 ng
Endrin	263	10 ng	20 ng
pp' DDD	235	5 ng	20 ng
pp' DDT	235	1 ng	10 ng
pp' DDT	235	5 ng	20 ng
2,3,2',3'-tetrachlorobifenyyl	292	1 ng	-
2,3,4,2',5'-pentachlorobifenyyl	326	1 ng	-
2,4,6,3',4',6'-hexachlorobifenyyl	360	1 ng	-
2,3,4,5,6,2',5'-heptachlorobifenyyl	394	1 ng	-

In sommige gevallen liggen deze detektielimiten tamelijk hoog. Dit is eenvoudig te verklaren door het feit dat niet voor alle componenten een fragment kon weerhouden worden, gezien de interferenties met grote relatieve intensiteit.

Het verschil in detektielgrens tussen SID en MID metingen is te wijten aan het verschil in scantijd per fragment tussen de twee methoden.

2.5.- Dosering

2.5.1.- Pesticiden

Van de 11 weerhouden komponenten werden standaardoplossingen (in n-hexaan) gemaakt.

Aan de hand van deze gekende standaarden is het mogelijk *via* SID een juiste dosering van deze verschillende pesticiden uit te voeren.

2.5.2.- PCB's

Vooropgesteld dat we de PCB's per isomergroep willen doseren, werden eveneens een reeks oplossingen van de 4 PCB standaarden gemaakt.

Op basis van deze gekende concentraties kunnen we *via* SID de verschillende groepen doseren.

3.- Recovery

Deze stap wordt vanzelfsprekend beheerst door het type van pesticide of PCB en de aard van het staal.

Ze moet tenminste 80 % efficiënt zijn en voldoende selektief om slechts een minimale eropvolgende clean-up te vereisen.

Bovendien mogen de gebruikte reagentia in geen geval interfereren met de te doseren komponenten.

De voor de hand liggende methode om organische produkten af te scheiden uit vaste stoffen is de soxhletextraktie die hier dan ook werd gebruikt met n-hexaan (Für Rückstandanalyse, Riedel - De Haën A.G.).

Verdere technische gegevens van deze extrakties :

- soxhlet : quickfit EX 5/53
- kolf : 500 ml
- extraktiehuls : M 603 (Carl Schleicher)
28 x 120 mm (vooraf blanco geëxtraheerd)
- solvent : 250 ml n-hexaan

- extraktieduur : 24 uur .

Het extrakt wordt vervolgens met rotavapor geconcentreerd tot 1 ml en wordt zo gezuiverd in de volgende clean-up stap.

Om de efficiëntie van deze werkwijze te controleren werden enkele planktonstalen met gekende concentratie aan pesticiden en PCB's behandeld volgens deze methode.

Dit liet ons toe een rendement van 90 à 95 % te bepalen voor de recovery.

4.- Clean-up

Voor men tot een kwantitatieve pesticidendosering kan overgaan, moet het extrakt over het algemeen een zuivering ondergaan. Zelfs in het geval dat een zeer selektieve extraktiemethode werd gebruikt, is meestal nog een bijkomende zuivering nodig omdat doorgaans storende componenten werden mee geëxtraheerd.

In grote lijnen zouden we de bestaande clean-up procedures kunnen indelen in 4 groepen :

1. solventverdeling;
2. adsorptie chromatografie;
3. volatilisatie;
4. gelpermeatie.

Hetgeen ons interesseert is een methode op punt te stellen met volgende eigenschappen :

- eenvoudigheid;
- minimaal gebruik aan kontaminerende solventen van produkten;
- hoog rendement aan pesticiden en PCB's;
- minimaal rendement aan onzuiverheden;
- reproduceerbaarheid.

Uiteindelijk zal het, naast de aard van het staal, de doseringsmethode zijn die de te volgen clean-up procedure zal bepalen.

Door gebruik te maken van de GC-MS-massafragmentografie als dektiemethode, volstaat meestal een zeer beperkte clean-up.

Inderdaad, door de selektieve piekkeuze voor elk te doseren pesticide is de kans, om in het gezuiverde staal een kontaminant te vinden met hetzelfde massafragment, zeer klein.

Het komt er hoofdzakelijk op aan dat het staal na de clean-up

- opgelost is in een kleine hoeveelheid solvent;
- een minimale bevuilding van de GC kolom veroorzaakt.

Gevolgde methode

Een eenvoudige clean-up *via* kolomchromatografie, scheen ons de meest voor de hand liggende methode. Overwegingen van praktische aard speelden bij deze keuze een belangrijke rol.

Beschouwen we even de voornaamste factoren die een kolomchromatografie bepalen :

- | | |
|------------------|----------------------|
| 1. kolom | - lengte |
| | - diameter |
| 2. vaste fase | - aard en aktiviteit |
| | - korrelgrootte |
| | - hoeveelheid |
| 3. elutiesolvent | - aard |
| | - hoeveelheid |

Deze verschillende parameters in beschouwing genomen en rekening gehouden met het feit dat we een optimale clean-up wensen bij gebruik van een minimale hoeveelheid solvent, werden een reeks testen uitgevoerd op pesticidenstalen met gekende samenstelling. Een overzicht hiervan is weergegeven in tabel 12.

Uitstekende resultaten werden bekomen met het type kolom aangeluid met * t.t.z. met volgende kenmerken :

- Al_2O_3 akt. II-III Merck 1097
- lengte 3,5 cm
- diameter 0,5 cm
- 1 g Al_2O_3

Tabel 12

Met n-hexaan als elutiesolvent

Vaste fasen	Kolom	
	Lengte (cm)	Diam. (cm)
SiO ₂ 30-70 mesh merck 773	2	0,8
	4	0,8
Florisil 100-200 mesh Fluka 46386	6	0,8
	7	0,5
Al ₂ O ₃ akt. I type 507c Fluka 06300	3,5	0,5 *
	2	0,5
Al ₂ O ₃ akt. II-III merck 1097		

- cluens n-hexaan (Für Rückstandanalyse, Riedel - De Haën A.G.).

Het elutiepatroon van deze kolom ziet er uit als volgt.

Tabel 13

Elutievolumen ml	Komponenten (zie tabel 1) in %										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0-5	45	55	60	51	48	58	45	41	40	51	47
6-10	40	42	34	38	41	38	41	47	57	39	51
11-15	10	-	-	7	3	-	6	8	-	-	-
16-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Teruggevonden %	95	97	94	96	92	96	92	96	97	90	98

Aan de hand van gekende arochloorstalen 1242, 1245, 1254 en 1260 werd deze clean-up procedure, voor wat betreft de PCB's, met positief resultaat nagegaan.

5.- Metingen

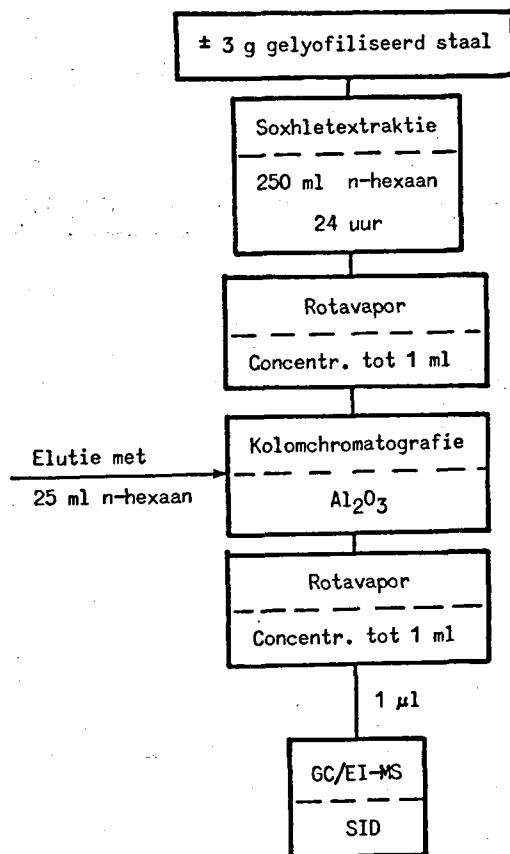
De metingen werden uitgevoerd op een aantal planktonstalen, genomen in de Noordzee met een 250 μ planktonnet, tijdens de vaarten van september 1973, april-mai 1974, juni 1974, september 1974.

Vooraf gelyofiliseerd, worden de stalen als dusdanig gebruikt in de analyse.

In de meeste gevallen was er onvoldoende staal voor handen (gemiddeld 0,2 g per punt).

Met de bedoeling de door ons voorgestelde analysemethode te testen, werden deze kleine hoeveelheden samengevoegd tot kwantiteit die dosering toeliet (± 3 g minimaal).

Deze samengevoegde stalen worden vermeld onder de referenties I tot X.



De resultaten zijn weergegeven in µg/g gelyofiliseerd staal (tabel 14).

Tabel 14

Ref.	Totaal gewicht	Pesticiden *											PCB-groepen			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	tetra	penta	hexa	hepta
I	1,95 g	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
II	3,55 g	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,06	0,04	-
III	3,25 g	0,14	-	-	-	-	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IV	4,91 g	0,08	-	-	0,25	-	0,22	-	-	-	-	-	0,03	0,08	0,06	-
V	3,95 g	-	-	-	-	-	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VI	3,85 g	0,13	-	-	-	-	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VII	3,05 g	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08	0,10	0,12
VIII	3,28 g	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	0,09	0,08
IX	4,05 g	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03	0,06	0,04	-
X	3,80 g	0,20	-	-	-	-	0,35	-	-	-	-	-	niet bepaald			
L706	7,13 g	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04	0,08	0,08	0,06
L737	3,99 g	0,22	-	-	-	-	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L713	1,66 g	0,18	-	-	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
702	1,71 g	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
544	5,63 g	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	0,08	0,08
527	7,53 g	0,06	-	-	-	-	-	-	-	0,30	0,22	0,10	0,05	0,10	0,08	-

* Zie tabel 1.

Algemene opname omstandigheden

GC

5 % OV₁ 60/80 DMCS Chrom. W

glazen kolom

lengte 1,5 m

I.D. 1/43

remp. kolom 200°

iso

inj. 230°

He : 25 ml/min

MS
Emission 25 mA
Collector 23 mA
Ion volume current -
Ion energy 6 à 8 V
Electr. energy 70 V
Extr. volts 4 à 8
Collect. volts 35,6
Lens volts 40
Electron Multi 2400 V
3 s/scan

temp. separator 230°
transfer line 175°
analyser 60°
Recorder 0,5 V
0,5 cm/min .

6.- Besluiten

Door het klein aantal metingen is het onmogelijk een algemeen besluit te trekken wat betreft de aanwezigheid van pesticiden en PCB's in zee, mikroörganismen zoals plankton al werden de componenten linden en pp' DDE naast de verschillende PCB isomeren in de meeste stalen teruggevonden.

Belangrijk is nochtans de methode die door ons op punt gesteld werd waarbij het mogelijk is, naast een aantal pesticiden, de PCB isomeren-groepen te doseren.

Anderzijds biedt de GC-MS-massafragmentografie het voordeel dat men deze techniek eenvoudig kan uitbreiden tot andere te doseren componenten in omgevingsstalen.

Daarbij kan er een belangrijke winst in gevoeligheid en selectiviteit bekomen worden door het EI systeem te vervangen door een chemische ionisatie bron (CI).

Het scheen ons interessant deze plus-punten even afzonderlijk te behandelen :

- andere omgevingsstalen

het spreekt vanzelf dat, mits een aangepast recovery en clean-up, de door ons toegepast analysetechniek kan aangewend worden voor andere omgevingsstalen.

- andere pesticiden en PCB's

het ligt voor de hand dat deze analysemethode zich niet beperkt tot de door ons vooropgestelde 11 pesticiden en 4 PCB-groepen. Op analoge manier kan het interferentieprobleem onderzocht worden voor wat betreft andere pesticiden en PCB-groepen.

- hogere gevoeligheid en selectiviteit

is de combinatie GC/EI-MS als wel gevestigde analytische techniek bekend [Watson (1969)], dan is de combinatie GC/CI-MS als techniek een vrij recente ontwikkeling [Arsenault *et al.* (1970); Schoengold en Munson (1970)].

In deze werkwijze wordt het dragergas, gebruikt in het GC-gedeelte, gewoonlijk aangewend als reaktiegas voor de chemische ionisatie, waardoor zowel dragergas als eluent onmiddellijk in de bron van de massaspektrometer gebracht worden zonder gebruik te maken van een separator.

Meestal gebruikt men methaan als dragergas alhoewel GC-MS verre van beperkt is tot dit gas.

Het groot voordeel van CI-massaspektrometrie is het feit dat we in het spektrum de base peak meestal terugvinden op de $M + 1$ of $M - 1$ waarde eerder dan op lagere waarden zoals dit het geval is bij EI spektra. Daarbij omvat de $M + 1$ of $M - 1$ piek over het algemeen meer dan 50 % van het totaal aantal ionen [Finnigan *et al.* (1974)] hetgeen een belangrijke winst in gevoeligheid en selectiviteit betekent in de door ons op punt gestelde analyse methode.

7.- Referenties

- ARMOUR, J.A. (1973). *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 56, 987.
- ARMOUR, J.A. en BURKE, J.A. (1970). *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 53, 761.
- ARMOUR, J.A. en BURKE, J.A. (1971). *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 54, 175.
- ARSENAULT, G.P., DOLHUN, J.J. en BIEMAN, K. (1970). *Chem. Comm.*, 1542.
- BERG, O.W., DIOSASY, P.L. en REES, G.A.V. (1972). *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, 5, 312.
- BONELLI, E.J. (1971). *Computer-controlled GC/MS for the analysis of polychlorinated biphenyls*, American Laboratory.
- BONELLI, E.J. (1973). *Anal. Chem.*, 44, 603.
- FINNIGAN, R.E., KNIGHT, J.B., FIES, W.F. en DAGRAGNANO, V.L. (1974). *Mass. Spec. in Biochem. and Med.*, 313.
- HUTZINGER, O., SAFE, S. en ZITKO, V. (1972). *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2, 95.
- LAUWEREYS, M., VLERICK, N., ROELANT, A. en VERCRUYSSSE, A. (1972). CIPS-Technical Report, Chim. Pest.-Synth. 01.
- McFADDEN, W. (1973). *Techniques of combined GC/MS-applications in organic chemistry*, Wiley, New York.
- OSWALD, E.O., ALBRO, P.W. en McKINNEY, J.D. (1974). *J. Chromatographie*, 98, 363.
- PORTER, M.L. en BURKE, J.A. (1971). *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 54, 1426.
- SAFE, S. en HUTZINGER, O. (1971). *Chem. Comm.*, 466.
- SAFE, S. en HUTZINGER, O. (1972). *J. Chem. Soc. Perkin Transact.*, 1, 686.
- SCHOENGOLD, D.M. en MUNSON, B. (1970). *Anal. Chem.*, 42, 1811.
- WATSON, J.T. (1969). In : *Ancillary techniques of gas chromatography*, L.S. Ettre en W.H. McFadden, eds, Wiley Interscience, New York, p. 145.
- WEBB, R.G. en McCALL, A.C. (1973). *J. Chromatogr. Sci.*, 11, 366.